#### **Patent Abstracts of Japan**

PUBLICATION NUMBER : 60101881 PUBLICATION DATE : 05-06-85

APPLICATION DATE : 08-11-83 APPLICATION NUMBER : 58209476

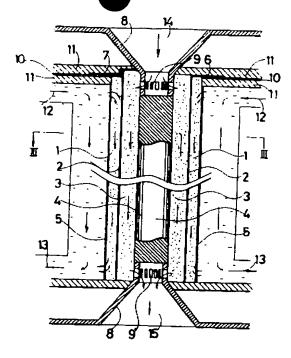
APPLICANT: SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR: KONDO MAMORU;

INT.CL. : H01M 8/18

TITLE : CELL STRUCTURE FOR REDOX FLOW

**BATTERY** 



#### ABSTRACT:

PURPOSE: To let an electrode solution flow uniformly inside a cell as well as to make reaction volume improvable in a practical effect, by making both outer and inner electrodes so as to correspond to a positive pole or negative pole.

**EUROPEAN PATENT OFFICE** 

CONSTITUTION: In order to connect an outer terminal 6 contacting an outer electrode 1 and an inner terminal 7 contacting an inner electrode 3 to each of adjacent cells, a printed circuit board 10 is horizontally installed in position proximate to an end face of the outer electrode 1. At both upper and lower parts of this PCB10, there are provided insulators 11 and 11 for insulating an electrolyte solution from the PCB10. In addition, at the outer side of an outer film 5, there is an outer solution (hereat, a positive pole solution) flowing from an inlet 12 to an outlet 13. The outer solution permeates the outer film 5, entering the outer electrode 1 and flowing in the electrode, and it flows out of the outer electrode 1.

**COPYRIGHT: (C) JPO** 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑲ 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

#### ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-101881

(5) Int Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985)6月5日

H 01 M 8/18

者

7268-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

レドツクスフロー電池のセル構造 69発明の名称

> ②特 頤 昭58-209476

> > 守

願 昭58(1983)11月8日 ②出

正 人 ⑪発 明 者 湙 萱

大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内

砂発 明 松 敏 夫 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社

藤

大阪製作所内

79発 明 沂 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社

大阪製作所内

住友電気工業株式会社 勿出 願

⑪代 理 人 弁理士 川瀬 茂樹 大阪市東区北浜5丁目15番地

1 発明の名称

レドックスフロー電池のセル構造

#### 2 特許請求の範囲

正極と負極とを隔膜によつて分離し、正極に正 極液を、負種に負種液を供給し、両種に於て可逆 的に酸化還元反応を行わせ充放電するレドックス フロー電池に於て、円筒状の外電極1と、外電極 1 の内側に設けられる円筒状の隔膜 2 と、隔膜 2 の内側に外電極1と絶縁されて設けられる内電極 3と、内電極3の内部に設けられる補強芯材 4と、 外電極1を被覆する外膜5と、外電極1及び内電 極2に接触する外端子6、及び内端子7とより構 成され、外電極1、内電極3が正極又は負極に対 応するようにした車を特徴とするレドックスフロ 一電池のセル構造。

発明の詳細な説明

(ア)技術分野

本発明はレドックスフロー電池のセル機造に関

レドツクスフロー電池は、電解液がタンクに貯 溜されており、ポンプによつて循環するようにな つているので、極めて容積効率が高い。

とのため、レドックスフロー電池は、電力貯蔵 用の二次電池として注目を集めている。特に、夜 間憶力を貯蔵し、昼間の電力需要の多い時に放出 する事を目的とした二次電池としての役割が期待 されている。

第6図はレドックスフロー電池を用いた電力貯 厳システム図である。

発電所 31 で発電された電力は、変電設備 32 で降圧され、インパータ 34 で交直変換される。 レドックスフロー電池 35 は直流になつた電力を、 酸化還元反応によつて、電解液のイオン価数を変 化させることにより、電気化学エネルギーとして

レドックスフロー電池 35 は、2つの正極液々 ンク36aと36b、2 つの負値液メンク37aと37b とを有する。 2 つづつのタンクと、電解機 40 と の間を循環させるため正極液ポンプ 38 と負極液

(2)

#### 時開昭60-101881(2)

ポンプ 39 とが設けてある。

電解機 **40** の中には正極 **41** 、負極 **42** が隔膜 **43** によつて仕切られた空間の中に設けてある。

レドックスフロー電池は、充電、放電を繰返す ことができる。充電に於て、正極液が酸化、負極 液が還元される。放電に於ては、これと逆の反応 が起る。

この反応の間、ポンプ 38、39によつて正、負債液 44、45が一方のタンクから、 電解機 40 を経て他方のタンクへ圧送される。 酸化電元反応を受けたイオンは、次々と他方のタンクの応応とであり出されるから、 電解機 40 へは常に未反応応により、 で、 充放電量が 別限を 受ける 事がない。 タン 大きくする 事ができる。 電力 貯蔵のためには理想的な 電池である。

#### (イ)従来技術とその問題点

レドックスフロー電池の起電力は、電解液の種類に依存するが、1V~2V程度である。そとで、

(3)

解液(正、負極液)の入口 51、出口 52 がある ものを示す。電解液は多孔質カーボン繊維の中を 流れる。

しかしながら、単セルは艮方形でしかも薄いから、内部で澱み領域 53 が生ずる。中央の通り易い部分だけを、電解液が通過するようになる。(斜線を付した)澱み領域 53 の中にも電解液は浸透しているが、動かないので、反応に寄与しない。結局、電池の実効的な体徴が減少したのと同じことになる。

第8図に示す例は、単セル 50 の対角線上に電解液の入口 51、出口 52 を設けたもので、他の対角隅に顧み領域 53 が生する。

さて、従来のレドックスフロー電池は、単セルを厚み方向に何枚も重ねて、集合セルとしていた。 長いボルトを厚み方向に涌して、単セルをひとつ に固定する。

この場合、隣接する単セルの間にはパッキンを 挟むようにするが、それでも液使れがある。

との他にも、集合セルが大型化しすぎて、持ち

単セルを適列に連結して、適当な配圧の重流に変える。また、十分な電流を得るため、単セルを並列に接続する。

レドックスフロー電池の単セルは、このように、 直列、並列に多数接続されなければならない。 様になるだけ隙間ができないように並べるために 従来のレドックスフロー電池の単セルは、薄い四 角形平板状であつた。

グラフアイトの復極を使う事が多いが、4角形 薄板の2枚のグラフアイトの間に、多孔質カーボン繊椎電優と隔膜とを挟みこんだものを単セルと する。一方のグラファイトが正極、他方のグラフ アイトが負極になる。カーボン繊維電極は正極液、 負極液が通過する。カーボン繊維電極中を流れる 間に電解液は酸化、還元反応を受ける。

ところがこのような構造の単セルは、无放電勿 率が良くない、という事が分つてきた。

第7図、第8図は従来の薄形四辺形状の単セル 内の電解液の流れを示す平面図である。

第7図の例は、単セル50の対辺の真中に、電

(4)

運びに不便である、という難点がある。

さらに、何木もの長いボルトとナットで集合セルを構成するので、租立て、分解が不便である、 という欠点もある。

(ク)目的

本発明の目的は、セル内で電極液が均一に流れ、 反応体積を実効的に高めたレドックスフロー電池 のセル構造を提供することである。

(エ) 構 成

本発明のレドックスフロー電池のセル構造は、

- (1) 円筒状の外電極と、
- (2) 外電極の内側に設けられる円筒状の隔膜と、
- (3) 隔膜の内側に外電極と絶縁されて設けられる 内電極と、
- (4) 内電極の内部に設けられる補強芯材と、
- (6) 外電極を被覆する外膜と、
- (B) 外電極に接触する外端子と、
- (7) 内電極に接触する内端子と、より構成され、
- (8) 外電極、内電極が正極又は負極のいずれかに

(6

#### 持開昭60-101881(3)

それぞれ対応するように、 している。

外電板 1 は円筒状で、カーボン繊維のように多れ筒で導催性のあるものを巻いたものである。隔限 2 は、正イオン(例えば H・イオン)又は負イオン(例えば Ce)のみを通すイオン交換膜である。

内電源3も円筒形状である。カーボン機維などを数回、 摘巻状に巻いて、厚みをもたせる。 これは電極を大きくし、反応面積を増やすためである。

正角電極は、内、外の電極のいずれに対応させてもよい。この例では、外電極1が正核に、内電極3が負極になつている。この逆でも差支えない。

#### (オ) 実施例

本発明のレドックスフロー電池のセルは、長方
形薄板状ではなく、円筒形状である。正、負極及
び隔膜を同心円状に配置し、中心に補強のための
芯材を挿入した形状となっている。

第1図は本発明の実施例に保るレドックスフロー電池の単セルの縦断斜視図である。第2図は縦断面図、第3図は第2図中のII-II断面図である。

(7)

ければならない。

外電極1には導体の外端子6(この例では正極端子)が接触しており、内電極3には内端子7(この例では負極端子)が接触している。外端子6は絶縁体16によつて外電極1と絶縁される。絶縁体16はプリント基板10の一部を延長したものでもよい。

外電極1と内電極2へは、電解液が流入し、流出するようになっている。これは円筒の軸に沿う流れとなる。このため、内電極2に対しては、上下に円錐形状の出入口円錐8、8が設けてある。出入口円维8、8の先端の細径部が内電極3の上下端に差込んである。先端細径部の側壁には、多数の流入口9、9、9…が開口している。

出入口円錐8から供給された内極液(この例では自極液)は、入口側14から、流入口9を通つて内電極3の多孔質体の中へ入る。内電極3を軸方向に通り抜けた内極液は出口側15の流出口9′を通つて出入口円錐8の中へ入り、外部へと導かれる。

単セルは、外電板1、隔膜2、内電板3を、外間から中心に向つて互に同心円状に配置したものである。この図は艮手方向には縮少して、半径方向には拡大して描いてある。

電極は、抵抗をより低く下げる必要がある場合 は、カーボン粉、グラファイト粉など導電性があ つて腐蝕しない粉体を加えるとよい。

内電極3のさらに内部には、補強芯材4を挿入 してある。これは硬質プラスチックなどの丸棒で ある。

電極1、3、隔膜2の寸法は、任意に目的により決定すればよい。一例を記すと、外電極1の外径が0.8cmφ、内径が0.6cmφ、隔膜直径が0.6cmφ、内電廠3の外径が0.6cmφ(隔膜の厚みは無視できるほど薄い)内径が0.3cmφとしている。電極の艮さは25cmである。

外電極1の外側には、外膜5が設けられ全体を 被覆している。多孔質ポリテトラフルオルエチレン製の膜(ポアフロン:商標名)などが適する。 外膜5は外電解液(この例では正極液)を通さな

(8)

外電値 1 に接触している外端子 6 及び内電極 3 に接触している内端子 7 を、隣接するセルに接続するため、プリント基板 1 0 が、外電極 1 の端面近くに、水平に設けられる。

プリント基板 10 の上下は、電解液とプリント 基板とを絶縁するための絶縁体 11、11 が設けられている。

外版 5 の外側には、外極液(ここでは正極液)があって、入口 1 2 から出口 1 3 へ向って流れている。外極液は外膜 5 を透過して外電極 1 の中へ入り、電極中を流れ、外電極 1 から流出する。

以上が単セルの構造である。電解液は、円筒の 軸の方向に流れる。また、流れは円筒上に於てほ ほ均等であるから、澱み顔域は生じない。

このような単セルは、容易に集合セルに構成することができる。長いポルトや、ナットを必要と しない。

第4回は単セルを集合セルにした状態を示す斜 視図である。 円柱状になつた単セルを、 軸が平行 になるよう、同一水平面上に、 縦横行列をなすよ

(10)

#### 特開昭60-101881(4)

り並べる。

集合セルは、単セルの長さよりも大きい深さを 持つた集合槽 18 の中に、前記のように、縦横に 複数の単セルを並べたものである。

集合權 18 の中に、絶縁体 11、11を支持体として、単セルを支持する。板状の絶縁体 11 は、単セルを上下両端に於て支持すると同時に、集合權 18 を上、中、下の三領域に分割している。

中間の領域には、外種液(ここでは正極液)が 入口 12 から供給され、出口 13 から排出される ようになつている。充電と放電とでは、外極液の 流れは逆になる。

上、下には、内橋液が供給され排出される。上領域に内橋液が流入すると出入口円錐 8 から、単セルの内電極 3 へと入つてゆく。内電極 3 を軸方向に通過した内極液(ここでは負極液)は、下領域に排出されここから外部へ出てゆく。このため上領域に内極液出入管 20、21 が設けてある。

0.0

Cr(6/3), Cr(2/3)

(c) ピロリン酸を使りもの

Mn (3/2), Cr (2/3)

Cr(6/3), Cr(2/3)

ととで、()内の数字は酸化還元反応のイオン価数の変化を示している。

(カ)効果

- (1) 木発明のセル構造は、正極、負極液とも、円 筒形の外電極、又は内電極の中を、軸方向に流 れるので、流れが均一になる。 最み餌域が生じ ない。円筒形の方が薄い長方形のセルよりも対 称性が高いからである。
- [2] 反応面積が実効的に増大するので、電池効率 が向上する。
- (3) 液もれの心配がない。 集合セルにした場合、全体を集合槽の外へす つぼり挿入できるからである。

() 3)

- (4) 組立てが簡単である。長いボルトなどを多数必要としない。
- 4. 図面の簡単な説明

ることができる。

第5 図は集合セルの機子接続例を示す平面図である。 これは、 2 つづつの隣接した単セルを直列につなぎ、これをさらに並列に接続した例を示している。 導体パターン 19 により、接続の態様はどのようにでも決定できる。 導体パターン 19 は上下から絶縁体で被覆されており、電極液には接触しない。

との実施例では、外電極1を正極に、内電極を 負極にしたが、との逆でも差支えない。

電解液は使用するイオンに応じて、塩酸、リン酸、ピロリン酸溶液などが使用できる。電解液とイオンの組合わせは公知であり、以下のいずれでも差支えない。

(a) 塩酸溶液を使うもの

Fe (3/2), Cr (2/3) Fe (3/2), Ti (3/4)

(b) リン酸溶液を使うもの

Mn (3/2), Cr (2/3)

Mn (  $3 \times 2$  ) . Cu (  $1 \times 2$  )

(12)

第1図は本発明の実施例に保るレドックスフロー電池の単セルの縦断斜視図。

第2図は同じ単セルを集合槽内に設置した場合の縦断面図。

第3図は第2図中の町-町断面図。

第4図は単セルを集合槽内に縦横にならべて、 集合セルとしたものの斜視図。

第5図は集合セル中の外端子、内端子の導体パターンによる接続例を示す平面図。

第6図は公知のレドックスフロー電池の電力貯 蔵システム図。

第7図は従来のレドックスフロー電池の単セルで対辺の中間に確の出入口が設けられたものの中 に於ける電解液の流れを示す平面図。

第8図は従来のレドックスフロー電池の単セルで対角隅に液の出入口が設けられたものの中に於ける銀解液の流れを示す平面図。

1 …… 外 電 極

2 ……隔

3 …… 内 電 極

(14)

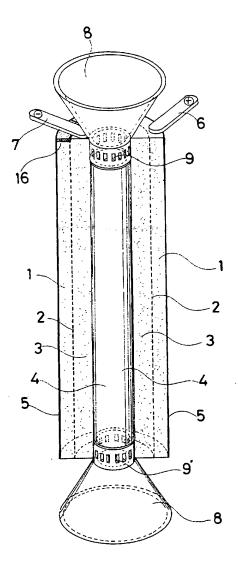
#### 持開昭60-101881(5)

4 …… 補 強 芯 材 5 …… 外 6 …… 外 端 7 …… 内 端 子 8 …… 出入口四维 10……… プリント基 板 11 ----- 絶 緑 体 12 ..... 外極液入口 13 ..... 外極液出口 14 ..... 内極液入口 15 ..... 内極液出口 18 ----- 集 合 槽 21 ..... 内極液出入管 松 近 特許出願人 住友電気工業株式会社 出願代理人 弁 理 士 Ш (16)

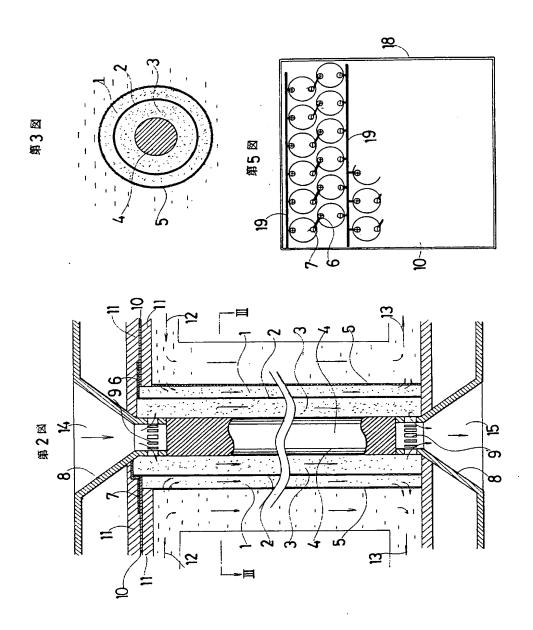
**—407**—

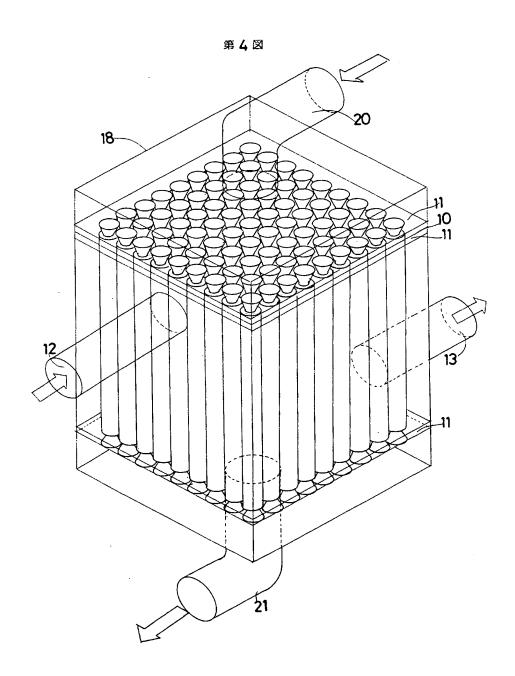
持開昭60-101881(6)

第1図

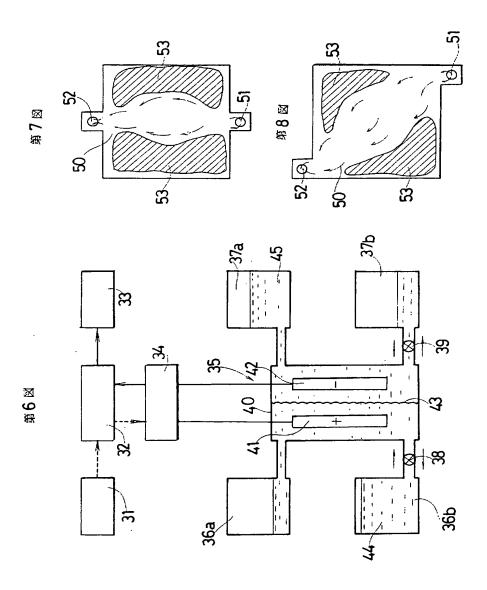


### 特開昭60-101881(プ)





## 特開昭60-101881(9)



ITH'S PAGE BLANK (USPTO)

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER: \_\_\_\_\_\_

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)